

11.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

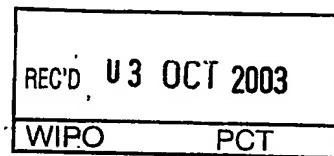
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月11日

出願番号
Application Number: 特願2003-107420
[ST. 10/C]: [JP2003-107420]

出願人
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社

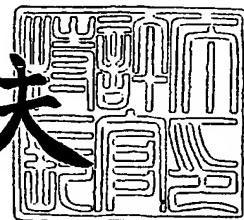


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 M03053
【提出日】 平成15年 4月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C21B 13/10
B01D 33/04

【発明者】

【住所又は居所】 北九州市戸畠区大字中原46-59 新日本製鐵株式会社 エンジニアリング事業本部内

【氏名】 市川 宏

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097995

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 悅一

【電話番号】 03-3503-2640

【選任した代理人】

【識別番号】 100074790

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 疊

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-268414

【出願日】 平成14年 9月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 127112

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103030

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 製鉄廃棄物の処理方法および処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 製鉄廃棄物と pH調整剤と炭材とを水中で攪拌混合した後に濃縮してスラリー化する工程と、

該スラリーを圧搾して脱水する工程と、

該脱水した物を押し出して成型体にする工程と、

該成型体を移動床式還元炉に投入して焼成還元する際に発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する工程とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理方法。

【請求項 2】 製鉄廃棄物と pH調整剤とを水中で攪拌混合した後に濃縮してスラリー化する工程と、

該スラリーを圧搾して脱水する工程と、

該脱水した物に炭材を添加して混練する工程と、

該混練した物を押し出して成型体にする工程と、

該成型体を移動床式還元炉に投入して焼成還元する際に発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する工程とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理方法。

【請求項 3】 前記 pH調整剤がOH-基を含む物質であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

【請求項 4】 前記 pH調整剤がゴミ溶融炉または焼却炉の飛灰であることを特徴とする請求項 3 に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

【請求項 5】 前記 pH調整剤により調整した水溶液の pH が 8 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

【請求項 6】 前記脱水後の水分が該脱水物の質量の 16 ~ 27 % であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

【請求項 7】 製鉄廃棄物と pH調整剤と炭材とを水中で攪拌混合する攪拌槽と、

該攪拌混合した物を濃縮してスラリー化する濃縮槽と、

該スラリーを循環移動する濾布上に注ぎ、該濾布の上下に設置した一対以上のロールにて圧搾して脱水する脱水機と、

該脱水した物を穴型から押し出して成型体にする成型機と、

該成型体を焼成還元する移動床式還元炉と、

該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する集塵機とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理装置。

【請求項8】 製鉄廃棄物とpH調整剤とを水中で搅拌混合する搅拌槽と、

該搅拌混合した物を濃縮してスラリー化する濃縮槽と、

該スラリーを循環移動する濾布上に注ぎ、該濾布の上下に設置した一対以上のロールにて圧搾して脱水する脱水機と、

該脱水した物に炭材を添加して混練する混練機と、

該脱水した物を穴型から押し出して成型体にする成型機と、

該成型体を焼成還元する移動床式還元炉と、

該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する集塵機とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉄の精錬および加工プロセスにて発生する酸化鉄を含むダストやスラッジなどの製鉄廃棄物を移動炉床炉にて加熱還元処理し、主として酸化亜鉛(ZnO)を回収する製鉄廃棄物の処理方法および処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化鉄を含むダストやスラッジなどの製鉄廃棄物に炭材などの還元剤を含有せしめて加熱し、該製鉄廃棄物中に含まれる酸化亜鉛(ZnO)を還元・揮発除去・再酸化し、二次ダストとして集塵装置で回収するように設計された回転炉床炉では、原料となる製鉄廃棄物中に、主に塩素化合物からなる揮発性有害物質(C1, Na, K等)が多量に含まれることがある。

製鉄廃棄物中に、主に塩素化合物からなる揮発性有害物質(C1, Na, K等)

が多量に含まれていると、回収された二次ダストにもこれら有害物質が多量に混入することが問題になっていた。

すなわち、回収された二次ダストを亜鉛原料にリサイクルするためには、これら有害物質を除去する必要があり、この除去のために多大なコストが必要となるので、酸化亜鉛の回収で本来享受すべきコスト削減・省エネルギー効果を減じたり、悪い場合は相殺してしまうこととなっていた。

このため従来は、原料となる製鉄廃棄物としては塩素分の少ないもののみを選択し、塩素分の多い製鉄廃棄物は処理メリットがないものとしてリサイクルされることができなかつた。

【0003】

酸化鉄を含むダストから亜鉛・鉛などの有価金属を回収する従来技術として、例えば、特公昭53-29122号公報には、ダスト等を水洗し、塩素、ナトリウムおよびカリウムを除去する工程と、その工程で得られる水洗ダストに、コークスを加えて造粒し焼結し、亜鉛及び鉛を含む焼結鉄鉱を得る工程と、さらにその工程からの焼結ガスを除塵操作して得た焼結ダストをアルカリ性の水で洗浄して弗素を除き、鉛とカドミウムを含む非鉄金属滓を得る方法が開示されている。

しかし、この技術は、前記特公昭53-29122号公報の3頁6欄に記載されているように、焼結工程で亜鉛を還元・気化せずに焼結鉱中に残存させるため、別途堅型蒸留炉等で還元・気化し、回収する必要がある。

また、この従来技術の水洗ダストは30~40%の水分を含んでいるので、同公報2頁4欄に記載されているように焼結する前にロータリードライヤー等で乾燥する必要がある。

【0004】

また、特開2001-303115号公報には、酸化金属を含む粉体と炭素を含む粉体の混合物のスラリーを双ロール圧搾式の脱水機で、16~27%の含有水分まで脱水して、押し出し式の成型機で成型体を製造し、回転炉床式還元炉にて焼成還元して金属を得る方法が開示されている。

しかし、この従来技術は、高水分の粉体を乾燥工程無しに還元炉に投入する技術であり、揮発性有害物質（C1, Na, K等）の除去については考慮されていな

かった。

【0005】

【特許文献1】特公昭53-29122号公報

【特許文献2】特開2001-303115号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、前述のような従来技術の問題点を解決し、鉄の精錬および加工プロセスにて発生する酸化鉄を含むダストやスラッジなどの製鉄廃棄物を移動炉床炉にて加熱還元処理し、廃棄物中の揮発性有害物質（C1, Na, K等）と酸化亜鉛（ZnO）を別々に回収できる製鉄廃棄物の処理方法および処理装置を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述の課題を解決するために、鋭意検討の結果、pH調整した製鉄廃棄物を洗浄することにより揮発性有害物質と酸化亜鉛とを別々に回収でき、しかも、原料を移動炉床炉に装入する前に乾燥する必要がない製鉄廃棄物の処理方法および処理装置を提供するものであり、その要旨とするところは、特許請求の範囲に記載した通りの下記内容である。

【0008】

（1）鉄廃棄物とpH調整剤と炭材とを水中で攪拌混合した後に濃縮してスラリー化する工程と、

該スラリーを圧搾して脱水する工程と、

該脱水した物を押し出して成型体にする工程と、

該成型体を移動床式還元炉に投入して焼成還元する際に発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する工程とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理方法。

（2）製鉄廃棄物とpH調整剤とを水中で攪拌混合した後に濃縮してスラリー化する工程と、

該スラリーを圧搾して脱水する工程と、

該脱水した物に炭材を添加して混練する工程と、
該混練した物を押し出して成型体にする工程と、
該成型体を移動床式還元炉に投入して焼成還元する際に発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する工程とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理方法。

【0009】

(3) 前記pH調整剤がOH-基を含む物質であることを特徴とする(1)または(2)に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

pH調整剤がOH-基を含むことにより、主に塩素化合物からなる揮発性有害物質(C1, Na, K等)を低減することができる。

(4) 前記pH調整剤がゴミ溶融炉または焼却炉の飛灰であることを特徴とする(3)に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

(5) 前記pH調整剤により調整した水溶液のpHが8以上であることを特徴とする(1)乃至(4)に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

pH調整剤により調整した水溶液のpHを8以上とすることにより、亜鉛のロスを少なくし、かつ、主に塩素化合物からなる揮発性有害物質を低減することができる。

(6) 前記脱水後の水分が該脱水物の質量の16~27%であることを特徴とする(1)乃至(5)に記載の製鉄廃棄物の処理方法。

脱水後の水分を該脱水物の質量の16~27%とすることにより、移動式還元炉に投入する前に乾燥処理を行う必要がない。

【0010】

(7) 製鉄廃棄物とpH調整剤と炭材とを水中で攪拌混合する攪拌槽と、
該攪拌混合した物を濃縮してスラリー化する濃縮槽と、
該スラリーを循環移動する滤布上に注ぎ、該滤布の上下に設置した一対以上のロールにて圧搾して脱水する脱水機と、
該脱水した物を穴型から押し出して成型体にする成型機と、
該成型体を焼成還元する移動床式還元炉と、
該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する集塵機と

を有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理装置。

(8) 製鉄廃棄物とpH調整剤とを水中で攪拌混合する攪拌槽と、該攪拌混合した物を濃縮してスラリー化する濃縮槽と、該スラリーを循環移動する濾布上に注ぎ、該濾布の上下に設置した一対以上のロールにて圧搾して脱水する脱水機と、該脱水した物に炭材を添加して混練する混練機と、該脱水した物を穴型から押し出して成型体にする成型機と、該成型体を焼成還元する移動床式還元炉と、該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する集塵機とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理装置。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図1および実施例を用いて詳細に説明する。

図1は、本発明の製鉄廃棄物の処理フローを示す図である。

図1において、攪拌槽1にて製鉄廃棄物、水、pH調整剤、炭材を攪拌混合し、濃縮槽2にて濃縮してスラリー化した後、スラリーポンプ3にて双ロール式圧搾脱水機4に送られ、この脱水工程にて廃棄物中の揮発性有害物質(C1, Na, K等)が除去される。

双ロール式圧搾脱水機4にて脱水された脱水物は、脱水物搬送コンベア5により押し出し式成型機6に搬送されて円柱状の成型体に成型され、成型物搬送コンベア7により搬送されて、成型物装入装置8を介して移動床炉(回転炉床炉9)に供給される。

【0012】

移動床炉9で加熱還元された成型物は還元鉄となる一方で、このときに発生するガスは、ガス冷却機10にて冷却され、集塵機11にて酸化亜鉛(ZnO)を含む高亜鉛の二次ダストを回収し、排ガスはプロア12を介して煙突13から排出される。

また、濃縮槽2および双ロール式圧搾脱水機4から排出される水分は、返送水槽14に集められ、水処理設備15にて処理された後、原料の攪拌に必要な水を

返送水ポンプ16にて搅拌槽に返送し、残りは放水する。

このようにして、廃棄物中の揮発性有害物質（C1, Na, K等）と酸化亜鉛（ZnO）を別々に回収することができる。

図1の実施形態では、搅拌槽にて炭材を搅拌混合しているが、図2に示すように、製鉄廃棄物とpH調整剤とを水中で搅拌混合した後に圧縮して脱水したスラリーに炭材を添加して混練機17を用いて混練してもよい。

また、成型機6が混練機能を兼ね備えたものであれば、混練機17はなくてもよい。

【0013】

【実施例】

本発明における処理方法を用いて電炉ダストを洗浄した試験を行った成分分析結果を表1に、また各成分の除去率を表2に示す。

試験条件は、洗浄液温度=60°C、洗浄水/ダスト比=10、搅拌時間=30分とした。

【表1】

電炉ダスト洗浄結果
成分分析結果

	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl	TFe
洗浄無し			18.9%	1.71%	1.90%	1.71%	5.56%	28.8%
洗浄後	0.0%	6.7	20.0%	1.82%	0.26%	0.21%	2.86%	30.8%
	9.5%	9.3	21.4%	1.94%	0.33%	0.10%	0.61%	32.6%
	10.0%	11.4	21.5%	1.94%	0.52%	0.09%	0.68%	32.7%
	12.0%	13.0	21.8%	0.92%	0.29%	0.08%	0.64%	33.2%

【表2】

除去率

	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄後	0.0%	6.7	1.141%	0.56%	87.2%	88.5%	51.9%
	9.5%	9.3	0.002%	0.14%	84.8%	94.9%	90.4%
	10.0%	11.4	0.004%	0.09%	75.7%	95.4%	89.3%
	12.0%	13.0	0.464%	53.41%	86.7%	95.8%	90.1%

表1および表2に示すように、pH調整無しに電炉ダストを洗浄すると、pH=6.7の弱酸性を示し、その時のCl除去率は約52%に留まったが、NaOHを添加し pH=約9~12にすると、Cl除去率を約90%まで上昇でき、Znのロスも非常に小さかった。更にpH=約13まで上昇してもCl上昇率は頭打ちで、Znロスが増加した。

【0014】

このときの濁液濃度 (ppm) を表3に示す。

【表3】

濁液濃度		単位:ppm					
	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄後	0.0%	6.7	539	33.10	2,550	2,870	8,610
	9.5%	9.3	0.76	8.76	7,180	2,920	13,500
	10.0%	11.4	1.74	5.86	7,480	2,880	14,310
	12.0%	13.0	221	3,354	12,140	3,040	14,620

いずれの場合も、日本における一般的な放流基準：Pb<0.1ppmを上回っているので、放流するには水処理が必要であり、水処理は、一般に行われているpH調整・FeCl₃と高分子凝集剤添加により、Pb<0.1ppmにでき、放流可能にすることことができた。

【0015】

次に、製鉄廃棄物（ダスト）に粉コークスを添加して加熱還元し、二次ダストを捕集して還元試験を行った結果を表4に示す。

【表4】

二次ダスト成分

	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄無し			55.0%	5.0%	4.2%	4.5%	16.4%
洗浄後	0.0%	6.7	65.7%	6.0%	0.7%	0.6%	9.5%
	9.5%	9.3	70.4%	6.4%	0.8%	0.3%	2.0%

洗浄しないダストを還元したときの二次ダストは、Cl=約16%、Na+K=約9%、Zn=約55%とZn純度が低かったが、pH=約9で洗浄したダストを還元したとき

の二次ダストは、C1=約2%、Na+K=約1%、Zn=約70% (ZnO=約88%) とZn純度を大幅に向上することができた。

また、pH調整剤として、前記のNaOHの代わりにゴミ溶融炉飛灰を使用した試験を行った。試験に使用したゴミ溶融炉飛灰の成分を表5に、試験結果を表6に、また各成分の除去率を表7に示す。

試験条件は、洗浄温度=60℃、洗浄水/ダスト比=10、攪拌時間=30分とした。

【表5】

ゴミ溶融炉飛灰の成分 (pHは、水/飛灰比=10の場合)

Zn	Pb	Na	K	Cl	TFe	Ca	Si	pH	CaO/SiO ₂
6.12%	1.15%	5.15%	4.27%	19.4%	0.7%	19.4%	4.23%	11.0	3.0

【表6】

電炉ダスト洗浄結果 (ゴミ溶融炉飛灰添加)

成分分析結果

	飛灰添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl	TFe	Ca	Si	CaO/SiO ₂
洗浄無	0		18.9%	1.71%	1.90%	1.71%	5.56%	28.8%	1.71%	1.87%	0.60
洗浄後	10%	9.9	19.7%	1.84%	0.37%	0.11%	0.73%	29.2%	8.32%	2.32%	0.94

【表7】

除去率

	飛灰添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄後	10%	10	0.01%	0.1%	84.9%	95.0%	90.4%

【0016】

表5に示すように、ゴミ溶融炉飛灰はpH=約11と強アルカリ性を示した。これは、溶融炉の排ガス中に含まれるHClガスを中和するために排ガス中に吹き込んだ硝石灰 (Ca(OH)₂) が、飛灰中に残存するためである。

従って、Ca分も高く、塩基度 (CaO/SiO₂) =約3であった。

表6に示すように、洗浄時にゴミ溶融炉飛灰を電炉ダストに対する重量比で10%添加することで、pH=約10にすると、C1除去率を約90%まで上昇させることができ、Znのロスも非常に小さかった。

また、塩基度 (CaO/SiO₂) もゴミ溶融炉飛灰添加前の約0.6から0

9以上に上昇した。

【0017】

次に、電気炉ダストに粉コークスを添加し、還元テストを行ない、二次ダストを捕集した結果を表8に示す。

【表8】

【表8】

二次ダスト成分

	飛灰添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄無	0		55.0%	5.0%	4.2%	4.5%	16.4%
洗浄後	10%	9.9	69.1%	6.4%	1.3%	0.4%	2.6%

洗浄しないダストを還元した時の二次ダストは、C1=約16%、Na+K=約9%、Zn=約55% (ZnO=約68%) とZn純度が低かったが、洗浄時にゴミ溶融炉飛灰を電炉ダストに対する重量比で10%添加することで、pH=約10にすると、C1=約2.6%、Na+K=約1.7%、Zn=約69% (ZnO=約86%) とZn純度を大幅に向上させることができた。

【発明の効果】

本発明によれば、pH調整した製鉄廃棄物を洗浄することにより揮発性有害物質 (C1, Na, K等) と酸化亜鉛 (ZnO) とを別々に回収でき、しかも、原料を移動炉床炉に装入する前に乾燥する必要がない製鉄廃棄物の処理方法および処理装置を提供することができるうえ、回収できる酸化亜鉛の純度が著しく向上するなど、産業上有用な著しい効果を奏する。

pH調整剤にゴミ溶融炉または焼却炉の飛灰を使用することで、高価なNaOH等の薬剤の使用量を無くすまたは低減することができる。

また、洗浄後の塩基度 (CaO/SiO₂) が0.9以上になることで、この洗浄後の材料を移動床式還元炉で還元したものを、電気炉等に鉄源としてリサイクルする場合に、電気炉等の塩基度調整のために使用するCaOの必要量を減少させることができる。なお、一般的な普通鋼用電気炉のスラグの塩基度は、約1である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明（請求項1）の製鉄廃棄物の処理フローを示す図である。

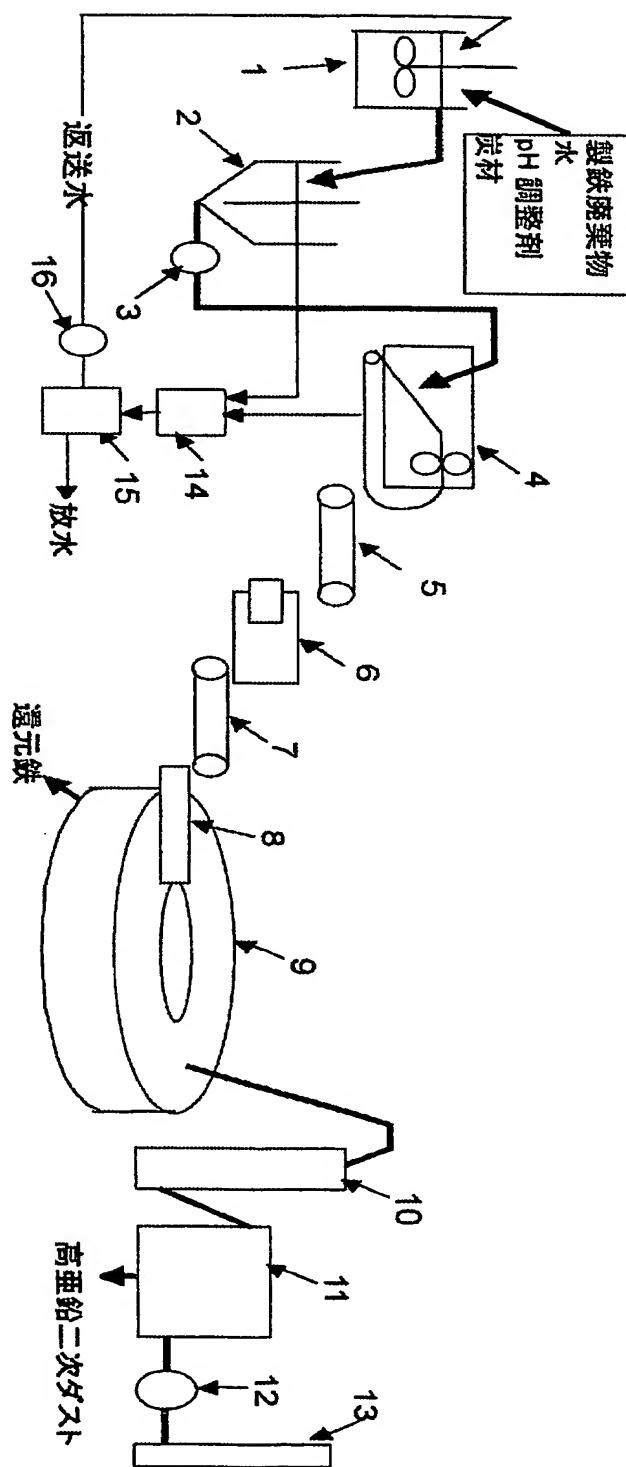
【図2】 本発明（請求項2）の製鉄廃棄物の処理フローを示す図である。

【符号の説明】

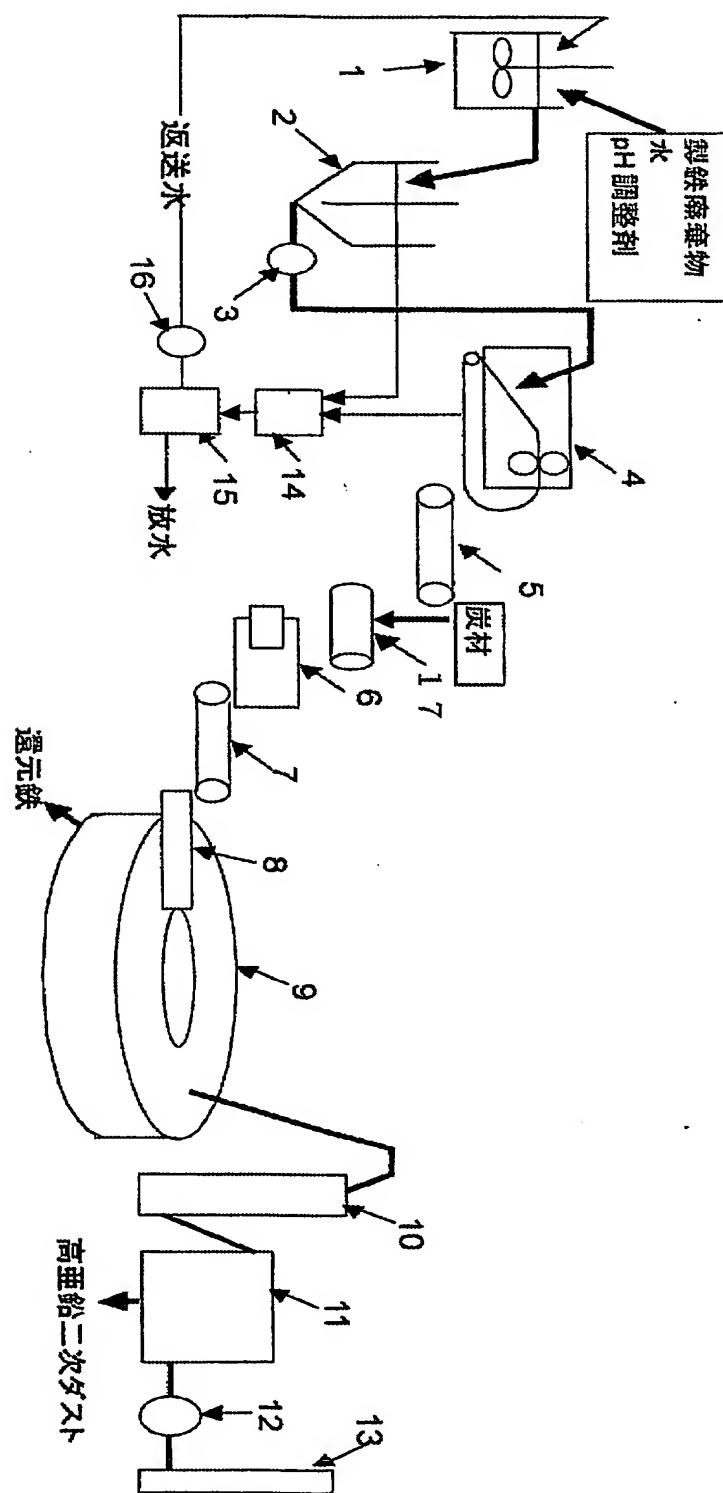
- 1 . . . 搅拌槽、
- 2 . . . 濃縮槽、
- 3 . . . スラリーポンプ、
- 4 . . . 双ロール式圧搾脱水機、
- 5 . . . 脱水物搬送コンベア、
- 6 . . . 押出し式成型機、
- 7 . . . 成型物搬送コンベア、
- 8 . . . 成型物装入装置、
- 9 . . . 移動床炉（回転炉床炉）、
- 10 . . . ガス冷却機、
- 11 . . . 集塵機、
- 12 . . . プロア、
- 13 . . . 煙突
- 14 . . . 返送水槽、
- 15 . . . 水処理設備、
- 16 . . . 返送水ポンプ、
- 17 . . . 混練機

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製鉄廃棄物を移動炉床炉にて加熱還元処理し、廃棄物中の揮発性有害物質（C l, N a, K等）と酸化亜鉛（Z n O）を別々に回収できる製鉄廃棄物の処理方法および処理装置を提供する。

【解決手段】 製鉄廃棄物とp H調整剤と炭材とを水中で攪拌混合した後に濃縮してスラリー化する工程と、該スラリーを圧搾して脱水する工程と、該脱水した物を押し出して成型体にする工程と、該成型体を移動床式還元炉に投入して焼成還元する際に発生する酸化亜鉛を含む二次ダストを回収する工程とを有することを特徴とする製鉄廃棄物の処理方法。好ましくは、製鉄廃棄物とp H調整剤とを水中で攪拌混合した後に濃縮したスラリーに炭材を添加して混練する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-107420
受付番号 50300601047
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成15年 4月16日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000006655
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097995
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目15番11号 虎ノ門S
Sビル5階 椎名・松本特許事務所
【氏名又は名称】 松本 悅一

【選任した代理人】

【識別番号】 100074790
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目15番11号 虎ノ門S
Sビル5階 椎名・松本特許事務所
【氏名又は名称】 椎名 疊

次頁無

特願2003-107420

出願人履歴情報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
氏名 新日本製鐵株式会社